JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 7月22日

REC'D 1 0 SEP 2004

出 号 Application Number:

特願2003-199983

[JP2003-199983]

WIPO

PCT

出 願 人

[ST. 10/C]:

大日本インキ化学工業株式会社 大日本印刷株式会社

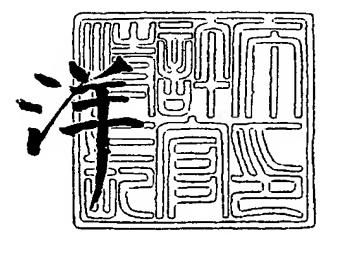
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

8月26日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

PX030109

【提出日】

平成15年 7月22日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C08F220/18

C08F220/26

G02B 3/08

【発明の名称】

レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び

レンズシート

【請求項の数】

12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市鍋山町97-7

【氏名】

徳田 博之

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県千葉市中央区千葉寺町893-306

【氏名】

川島 康成

【発明者】

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株

式会社内

【氏名】

土井 康裕

【特許出願人】

【識別番号】

000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】

100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】

100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】

100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】

青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】

100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】

100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706378

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びレンズシート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)と、熱可塑性樹脂(d)を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であり、かつ、前記2官能(メタ)アクリレート(b)が下記一般式(1)

【化1】

(式中、R1、R2は水素原子又はメチル基を表し、m1+m2は平均値で1~5である。)

で表される(メタ)アクリレート(b1)、下記一般式(2)

【化2】

(式中、R3、R4は水素原子又はメチル基を表し、n1+n2は平均値で8~20である。)

で表される(メタ)アクリレート(b2)及びアルキレンオキシド構造を有する 脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b3)を含有することを特徴と するレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 (メタ) アクリレート(b1) と(メタ) アクリレート(b2) の質量比(b1) / (b2) が20/80~80/20である請求項1に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 (メタ) アクリレート(b1) と(メタ) アクリレート(b2) の合計に対する(メタ) アクリレート(b3) の質量比(b3) / 〔(b1)

)+(b2)]が15/85~70/30である請求項2に記載のレンズシート 用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 アクリレート(b3)がプロピレンオキシド構造を有する脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b31)である請求項1に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 (メタ) アクリレート(b1) と(メタ) アクリレート(b2) の質量比(b1)/(b2)が20/80~80/20である請求項4に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 (メタ) アクリレート(b1)と(メタ) アクリレート(b2)の合計に対する(メタ) アクリレート(b3)の質量比(b3)/〔(b1)+(b2)〕が15/85~70/30であり、かつ、熱可塑性樹脂(d)がポリウレタン系樹脂である請求項1に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項7】 (メタ)アクリレート(b 1)と(メタ)アクリレート(b 2)の合計に対する(メタ)アクリレート(b 3)の質量比(b 3)/〔(b 1)+(b 2)〕が $1.5/85\sim70/30$ であり、かつ、熱可塑性樹脂(d)がガラス転移温度 $-70\sim0$ Cのウレタン系樹脂を60 質量%以上含有する熱可塑性樹脂である請求項1に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項8】 エポキシ(メタ)アクリレート(a)がビスフェノール型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートである請求項1~7のいずれか1項に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項9】 エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)、熱可塑性樹脂(d)の合計100質量部中において、エポキシ(メタ)アクリレート(a)の含有率が20~70質量部、2官能(メタ)アクリレート(b)の含有率が5~60質量部、単官能(メタ)アクリレート(c)の含有率が5~40質量部、及び、熱可塑性樹脂(d)の含有率が0.5~10質量部である請求項1~7のいずれか1項に記載のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載のレンズシート用活性 エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなるレンズ形状の樹脂層がプラスチック基材上に設けられてなることを特徴とするレンズシート。

【請求項11】 プラスチック基材がアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂又はポリカーボネート系樹脂を含有してなる基材である請求項10に記載のレンズシート。

【請求項12】 レンズシートがフレネルレンズシートである請求項10又は11に記載のレンズシート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、フレネルレンズシートやレンチキュラーレンズシートなどの、プラスチック基材上にレンズ作用をする樹脂硬化物からなる成形層を設けた構造のレンズシートの製造に好適に用いることができるレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、及びこの樹脂組成物をプラスチック基材上においてレンズ形状で硬化させてなるレンズシートに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、プロジェクションテレビ等に用いられる透過型スクリーンとして、例えば、CRT等の光源からの拡散光を平行光に変換して観察者側に送るためのフレネルレンズシートと、一定光量の光を有効に利用するため、観察者の見る範囲のみに光を分配する作用をなすレンチキュラーレンズシートが組み合わされた構成のものが知られている。

[0003]

これらレンズシートの成形加工方法として、活性エネルギー線の照射によって、プラスチック基材上に活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる微細形状のレンズ層を形成させ、短時間に効率よくレンズシートを形成する方法が提案されている。これらのレンズ層に用いる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物としては、高弾性率で高屈折率である特徴を有することから、エポキシ(メタ)アクリレ

ート系樹脂組成物を利用した例が報告されている。

[0004]

このような活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる微細形状のレンズ層には、製造工程などで局所的に加わる外力や環境温度変化に対する優れた形状保持力、衝撃が加わった際やシートの切断加工時に割れや欠け等の不具合を生じないような優れた機械強度、プラスチック基材との良好な密着性、高い屈折率などが要求されている。

[0005]

このような要求を満たす活性エネルギー線硬化型樹脂組成物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートと2官能反応性単量体と単官能反応性単量体と光重合開始剤を必須成分として、特定比率で含有した透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物が知られており、プラスチック基材との密着性が良好で、屈折率が高い硬化物が得られるという利点がある(例えば、特許文献1参照。)。

[0006]

また、例えば、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートと、フェノキシエチルアクリレート等の単官能(メタ)アクリレートと、ビスフェノールAーテトラプロポキシジアクリレート等の2官能(メタ)アクリレートと、アクリル樹脂やウレタン樹脂等のポリマーを含有したフレネルレンズ用電離放射線硬化型樹脂組成物が知られており、屈折率が高く、耐摩耗性、基材密着性に優れる硬化物が得られるという利点がある(例えば、特許文献2参照。)。

[0007]

【特許文献1】

特開平5-287040号公報(第3-6頁)

【特許文献2】

特開平11-240926号公報(第3-4頁)

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特許文献1に記載された透過型スクリーン用紫外線硬化型

樹脂組成物からなる硬化物は、単官能反応性単量体の比率が40~70質量%と高いため、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートと2官能反応性単量体が反応して生じる架橋構造が粗く、低架橋密度となるため、硬化反応後もクリープ変形を生じやすく、形状保持力が不十分であるという欠点を有していた。

[0009]

また、前記特許文献 2 に記載されたフレネルレンズ用電離放射線硬化型樹脂組成物からなる硬化物は、ポリマー成分、例えばポリエステル系ポリウレタン樹脂(ガラス転移温度Tg:-20°C)等のガラス転移温度の低いポリマーの含有比率をコントロールすることで、ある程度の形状復元性や形状保持力を発現させることはできるが、不十分であった。そのため、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を母型とプラスチック基材との間に入れる注型作業性や母型細部への樹脂浸透による形状再現性などの成形加工性を維持したままで形状復元性や形状保持力とのバランスを取ることが困難であった。

[0010]

本発明が解決しようとする課題は、プラスチック基材に対する密着性、形状復元性、機械強度に優れ、成形加工性が良好で、しかも、特に高い屈折率を発現するレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いたレンズシートを提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意検討した結果、エポキシ(メタ)アクリレート及び単官能(メタ)アクリレートと共に、2官能(メタ)アクリレートとして下記一般式(1)で表される(メタ)アクリレートと下記一般式(2)で表される(メタ)アクリレートとアルキレンオキシド構造を有する脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレートを併用し、かつ、ポリマーとして熱可塑性樹脂を含有させてなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、プラスチック基材に対する密着性が良好で、形状復元性に優れ、注型作業性、形状再現性等の成形加工性が良好で、しかも、高い屈折率を発現し、レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物として好適であることを見出し、本発明を完成するに至

った。

[0012]

即ち、本発明は、エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)と、熱可塑性樹脂(d)を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であり、かつ、前記2官能(メタ)アクリレート(b)が下記一般式(1)

【化3】

(式中、R1、R2は水素原子又はメチル基を表し、m1+m2は平均値で1~5である。)

で表される(メタ)アクリレート(b1)、下記一般式(2)

【化4】

[0013]

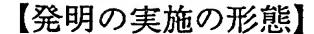
(式中、R3、R4は水素原子又はメチル基を表し、n1+n2は平均値で8~20である。)

で表される(メタ)アクリレート(b2)及びアルキレンオキシド構造を有する 脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b3)を含有し、熱可塑性樹脂 (d)のガラス転移温度が20℃以下であることを特徴とするレンズシート用活 性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供するものである。

[0014]

また、本発明は、前記レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなるレンズ形状の樹脂層がプラスチック基材上に設けられてなることを特徴とするレンズシートを提供するものである。

[0015]



以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるエポキシ(メタ)アクリレート(a)としては、例えば、二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られる二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。その具体例としては、脂肪族エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ビスフェノール型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、水素添加ビスフェノール型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ノボラック型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ノボラック型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートなどや、これらの混合物が挙げられる。

なお、本発明において、(メタ)アクリレートはアクリレートとメタクリレートの一方又は両方を意味する。(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルも同様にアクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方の意味を有し、(メタ)アクリロイルもアクリロイルとメタクリロイルの一方又は両方の意味を有する。

[0016]

前記エポキシ(メタ)アクリレート(a)のなかでも、環状構造と二つ以上の(メタ)アクリロイル基とを有するエポキシ(メタ)アクリレートが、優れた機械強度を発現させ、高屈折率化が可能であることから好ましい。その具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、一部ハロゲン置換されたビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、一部ハロゲン置換されたビスフェノールF型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、及びそれらの混合物等が挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0017]

次に、本発明で用いる2官能(メタ)アクリレート(b)としては、前記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート(b1)、前記一般式(2)で表される(メタ)アクリレート(b2)及びアルキレンオキシド構造を有する脂肪族2

価アルコールの(メタ)アクリレート(b3)を含有し、更に必要に応じて他の2官能(メタ)アクリレート(b4)を含有してなるものが挙げられる。

[0018]

本発明で用いる2官能(メタ)アクリレート(b)の内、前記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート(b 1)としては、例えば、エチレンオキシドの平均付加モル数〔前記一般式(1)中のm1+m2の平均値〕が1~5のエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの平均付加モル数が1~5のプロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの合計の平均付加モル数が1~5のエチレンオキシド・プロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0019]

前記(メタ)アクリレート化合物(b1)のなかでも、エチレンオキシドの平均付加モル数が3~5のエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの平均付加モル数が3~5のプロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートが、優れた機械強度を発現させることから好ましく、エチレンオキシドの平均付加モル数が3~4のエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0020]

また、前記(メタ)アクリレート(b1)の市販品としては、例えば、アロニックスM-210、同M-211B [以上、東亜合成(株)製]、ライトアクリレートBP-4EA、同BP-4PA、ライトエステルBP-2EM [以上、共栄社化学(株)製]、NKエステルA-BPE-4、同BPE-100、同BPE-200 [以上、新中村化学工業(株)製]、カヤラッドR-55 [以上、日本化薬(株)製]、ビームセット750 [以上、荒川化学工業(株)製]、SR-348、SR-349、SR-601 [以上、化薬サートマー(株)製]、ニューフロンティアBPE-4、同BPP-4 [以上、第一工業製薬(株)製]、ビスコート#700 [大阪有機化学工業(株)製]、フォトマー4028 (サンノプコ社製)、エベクリル150、同1150、BPA (EO3) DMA [以上、ダイセルユーシ

ービー(株)製〕、ブレンマーADBE-200、同PDBE-200、同ADBPシリーズ、同PDBPシリーズ、同ADBEPシリーズ、同PDBEPシリーズ、同PDBEPシリーズ 〔以上、日本油脂(株)製〕等が挙げられる

[0021]

また、本発明で用いる前記2官能(メタ)アクリレート(b)の内、前記一般式(2)で表される(メタ)アクリレート(b2)としては、例えば、エチレンオキシドの平均付加モル数〔前記一般式(2)中のn1+n2の平均値〕が8~20のエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの平均付加モル数が8~20のプロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの合計の平均付加モル数が8~20のエチレンオキシド・プロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0022]

前記(メタ)アクリレート(b2)のなかでも、エチレンオキシドの平均付加 モル数が8~16のエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリ レート、プロピレンオキシドの平均付加モル数が8~16のプロピレンオキシド 変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートが、優れた形状復元性を発現さ せることから好ましく、エチレンオキシドの平均付加モル数が9~12のエチレ ンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0023]

前記(メタ)アクリレート(b 2)の市販品としては、例えば、SR-602、SR-480 [以上、化薬サートマー(株)製]、ニューフロンティアBPE-10、同BPE-20、BPEM-10 [以上、第一工業製薬(株)製]、フォトマー4025 (サンノプコ社製)、NKエステルBPE-500 [新中村化学工業(株)製]、ファンクリルFA-321M [日立化成工業(株)製]、ブレンマーPDBE-450、同43PDBPE-800B [以上、日本油脂(株)製]等が挙げられる。

[0024]

さらに、本発明で用いる2官能(メタ)アクリレート(b)の内、アルキレン

オキシド構造を有する脂肪族 2 価アルコールの(メタ) アクリレート(b3)と しては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリ コールジ(メタ)アクリレート;ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート 、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ヘプタエチレングリコールジ(メタ)アクリレートな どのポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート;ジプロピレングリコール ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、 テトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘプタプロピレングリコ ールジ(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコールのジ(メタ)アク リレート; 1, 3 ーブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 4 ーブチレ ングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサメチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 9ーノナンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペ ンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチル グリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコ ールにカプロラクトン付加した化合物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチル グリコールアジペートジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸が2分 子エステル結合した化合物等が挙げられる。

[0025]

前記(メタ)アクリレート(b3)のなかでも、プラスチック基材への密着性の特に良好な硬化物が得られることから、アルキレンオキシド構造がプロピレンオキシドである脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b31)が好ましい。

[0026]

前記プロピレンオキシド構造を有する脂肪族 2 価アルコールの (メタ) アクリレート (b31) としては、例えば、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、マトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレートなどのポリプロピレングリコールのジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0027]

また、前記2官能(メタ)アクリレート(b)の内、アルキレンオキシド付加 モル数の異なった2種類のビスフェノールA骨格を有するジ(メタ)アクリレー トである(メタ)アクリレート(b 1)及び(メタ)アクリレート(b 2)の質 量比(b 1)/(b 2)は、密着性と機械強度のバランスの良好な硬化物が得ら れることから、20/80~80/20であることが好ましく、30/70~7 0/30であることがより好ましい。

[0028]

さらに、前記2官能(メタ)アクリレート(b)の内、アルキレンオキシド構造を有する脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b3)の使用割合、例えば(メタ)アクリレート(b1)と(メタ)アクリレート(b2)の合計に対する(メタ)アクリレート(b3)の質量比(b3)/〔(b1)+(b2)〕は、密着性と機械強度の良好な硬化物が得られることから、 $15/85\sim70/30$ であることが好ましく、 $25/75\sim60/40$ であることがより好ましい。

[0029]

本発明で用いる前記2官能(メタ)アクリレート(b)の内、他の2官能(メタ)アクリレート(b4)は、例えば粘度や屈折率の微調整等の目的で必要に応じて併用されるものであり、例えば、ハロゲン化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加物、ハロゲン化ビスフェノールFのエチレンオキシド付加物、ハロゲン化ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ドスフェノールSのプロピレンオキシド付加物、ハロゲン化ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ハロゲン化ビスフェノールSのアロピレンオキシド付加物、トリシクロデカンジメチロールなどの水酸基を2つ有する化合物に(メタ)アクリル酸が2分子エステル結合した化合物;

[0030]

ビス [4-(メタ) アクリロイルオキシフェニル] ースルフィド、ビス [4-(

メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル] ースルフィド、ビス [4ー(メタ) アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル] ースルフィド、ビス [4ー(メタ) アクリロイルオキシエトキシー3ーフェニルフェニル] ースルフィド、ビス [4ー(メタ) アクリロイルオキシエトキシー3,5ージメチルフェニル] ースルフィド、ビス (4ー(メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル) スルフォンなどの含イオウ化合物;ジ [(メタ) アクリロイルオキシエトキシ] フォスフェート等が挙げられる。

[0031]

前記他の2官能(メタ)アクリレート(b4)の使用割合は、2官能(メタ)アクリレート(b)の全量100質量部に対して、通常30質量部以下であり、1~20質量部が好ましい。

[0032]

本発明で用いる単官能(メタ)アクリレート(c)としては、例えば、環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート、炭素数 $1\sim22$ のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸フォスフォエチル、N, N ージアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、なかでも、高い弾性率を損なわずに、また、必要に応じて高屈折率を発現させることができるために、環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート(c1)が好ましい。

[0033]

前記環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート(c1)としては、例えば、ベンゾイルオキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、;下記一般式(3)

【化5】

(式中、R5は炭素原子数1~5の炭化水素基、R6は水素原子またはメチル基を表し、nは平均値で0~3である。)

で表される2-フェニル-2-(4-(メタ) アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(4-(メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(4-(メタ) アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン等;

[0034]

クロロフェニル (メタ) アクリレート、ブロモフェニル (メタ) アクリレート、クロロベンジル (メタ) アクリレート、ブロモベンジル (メタ) アクリレート、クロロフェニルエチル (メタ) アクリレート、プロモフェニルエチル (メタ) アクリレート、グロモフェニルエチル (メタ) アクリレート、グロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、グロロフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2,4,6ートリクロロフェニル (メタ) アクリレート、2,4,6ートリクロロベンジル (メタ) アクリレート、2,4,6ートリグロモベンジル (メタ) アクリレート、2,4,6ートリグロロフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2,4,6ートリブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ローフェニルフェノール (ポリ) エトキシ (メタ) アクリレート、pーフェニルフェノール (ポリ) エトキシ (メタ) アクリレート、pーフェニルフェノール (ポリ) エトキシ (メタ) アクリレート等の芳香環を有する単官能 (メタ) アクリル酸エステル類;

[0035]

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジルシ

クロカーボネート(メタ)アクリレート等の脂環及びヘテロ環構造を有する(メ タ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

[0036]

なお、前記単官能(メタ)アクリレート(c)はその一部、例えば単官能(メタ)アクリレート(c)の $1\sim40$ 質量%を、芳香環構造やヘテロ環構造を有するビニル化合物で置き換えることができる。芳香環構造を有するビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α ーメチルスチレン等が挙げられ、ヘテロ環構造を有するビニル化合物としては、例えば、Nービニルピロリドン、Nービニルカプロラクトン、アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0037]

これらのなかでも、芳香環を有する単官能(メタ)アクリル酸エステル類が、 機械強度及び高屈折率を損なわないため、好適に用いることができる。

[0038]

本発明で用いる熱可塑性樹脂(d)としては、例えば、ポリメチルメタクリレート樹脂、メチルメタクリレート系共重合体等のアクリル系樹脂;ポリウレタン系樹脂;ポリエステル系樹脂;ポリスチレン、スチレンーメチルメタクリレート系共重合体等のスチレン系樹脂;ポリブタジエン、ブタジエンーアクリロニトリル系共重合体等のポリブタジエン系樹脂;フェノキシ樹脂等の熱可塑性エポキシ樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられ、なかでも優れた形状復元性を発現すると共に前記エポキシ(メタ)アクリレート(a)や2官能(メタ)アクリレート(b)との相溶性に優れることから、ポリウレタン系樹脂が好ましい。

[0039]

さらに、前記熱可塑性樹脂(d)のなかでは、ガラス転移温度(Tg)が20 で以下の熱可塑性樹脂が好ましく、形状復元性の向上効果が特に高いことからT gが-70~0℃の熱可塑性樹脂が特に好ましい。これらTgが-70~0℃の 熱可塑性樹脂のなかでもポリウレタン系樹脂がより好ましく、-70~-43℃ のポリウレタン系樹脂が特に好ましい。なお、プラスチック基材としてアクリル 系樹脂基材を用い、かつ前記熱可塑性樹脂(d)としてポリウレタン系樹脂を用 いる場合、アクリル系樹脂基材との密着性が向上することからアクリル系樹脂を 併用することができる。アクリル系樹脂を併用する場合、ウレタン系樹脂の含有率は60質量%以上であることが好ましい。

[0040]

なお、本発明において熱可塑性樹脂(d)のガラス転移点温度(Tg)の値は、示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度10℃/分、測定温度-100~150℃での条件で測定したデータから求められた値として規定した。

[0041]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物において、エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)と、熱可塑性樹脂(d)との合計100質量部中の各成分の含有量は、プラスチック基材に対する密着性が良好で、硬化物の形状復元性が良好で、機械強度が高く、特に高い屈折率を発現することから、エポキシ(メタ)アクリレート(a)が20~70質量部、2官能(メタ)アクリレート(b)が5~60質量部、単官能(メタ)アクリレート(c)が5~40質量部、熱可塑性樹脂(d)が0.5~10質量部であることが好ましく、なかでも、エポキシ(メタ)アクリレート(a)が30~50質量部、2官能(メタ)アクリレート(b)が25~45質量部、単官能(メタ)アクリレート(c)が15~35質量部、熱可塑性樹脂(d)が1~10質量部であることが特に好ましい。

[0042]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、前記(a)、(b)、(c)及び(d)の4成分を必須成分とするが、さらに3官能以上の多官能(メタ)アクリレート(e)を含有させると、架橋密度が高くなり硬化物の形状保持力や機械強度を向上させることができるので好ましい。

[0043]

前記多官能(メタ)アクリレート(e)としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペ

ンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]フォスフェート等の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0044]

前記多官能(メタ)アクリレート(e)としては、3官能以上の各種の多官能(メタ)アクリレートであればいずれも使用できるが、なかでも、プロピレンオキシド構造を有する脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリレート(e1)を用いることが、プラスチック基材との密着性を損なわずに架橋密度を高くすることができるため、好ましい。

[0045]

前記プロピレンオキシト・構造を有する脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリレート(e1)としては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールメタン等の3官能以上の多価アルコールに、1~20モルのプロピレンオキシドを付加させた後、(メタ)アクリル酸をエステル結合させた化合物等が挙げられ、なかでも、脂肪族3価アルコールに3~9モルのプロピレンオキシドを付加させた後、(メタ)アクリル酸をエステル結合させた化合物が好ましい。

[0046]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が、前記多官能(メタ)アクリレート(e)をも含む場合、エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)と、熱可塑性樹脂(d)と、多官能(メタ)アクリレート(e)との合計100質量部中の各成分の含有量は、架橋密度が向上すると共に、プラスチック基材に対する密着性が良好で、硬化させた樹脂層が優れた形状復元性、機械強度と、特に高い屈折率を発現することから、エポキシ(メタ)アクリレート(a)が20~70質量部、2官能(メタ)アクリレート(b)が5~60質量部、単官能(メタ)アクリレート(c)が5~40質量部、熱可塑性樹脂(d)が0.5~10質量部、多官能(メタ)アクリレート(e)が1~10質量部であることが好ましく、なかでも、エポキシ(メタ)アクリレート(a)が30~50質量部、

2官能(メタ)アクリレート(b)が25~45質量部、単官能(メタ)アクリレート(c)が15~35質量部、熱可塑性樹脂(d)が1~10質量部、多官能(メタ)アクリレート(e)が1~8質量部であることが特に好ましい。

[0047]

上記のような各成分からなる本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化後の屈折率は、1.55以上であることが好ましい。これにより、レンズシートを製造する際に、母型からの離型性を良好にするためレンズ形状を浅くしても、十分な光学性能を発現するレンズシートが得られる。

[0048]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の粘度(E型回転粘度計による25℃での粘度)は、母型へ均一に塗布することができ、さらに微細構造を有する母型の複製が可能であるようにするため、25℃で1,000~30,000mPa·sの範囲にあることが好ましく、なかでも3,000~23,000mPa·sであることが特に好ましい。上記範囲以外の粘度であっても、樹脂組成物の温度をコントロールして粘度を調節するなどの方法を取れば、使用することができる。

[0049]

微細形状を有するレンズシートを成形した後、母型から剥がす場合は、その形状に外力が及ぼされ形状が変形してしまうことが多いが、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、その変形を復元させやすくすることから、活性エネルギー線により硬化された該硬化物の周波数1Hzでの動的粘弾性測定による力学的損失正接の最大値を示す温度〔T(max)〕が50℃以下であることが好ましく、3·0~50℃の範囲にあることが特に好ましい。

[0050]

なお、動的粘弾性測定では、一般的に、サンプルフィルムの膜厚に影響を受けやすいために、本発明における動的粘弾性測定の値は、歪み制御方式による固体粘弾性測定装置(例えば、レオメトリックス社製RSA-2)を用い、膜厚200±25 μ m、大きさ6×35mmのフィルムを用い、かつ周波数1Hz、負荷歪み0.05%、昇温速度3 $\mathbb{C}/$ 分、測定温度 $-50\mathbb{C}\sim150\mathbb{C}$ の条件で測定

したデータのうち、-30 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ れた値として規定した。

[0051]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線を照射することにより硬化することができるものである。活性エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線のうち、分子を重合、架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、例えば、可視光線、紫外線、X線等の電磁波、または電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらの内で実用上よく用いられるのは、可視光線、紫外線、または電子線である。

[0052]

紫外線の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いることができる。

[0053]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、可視光線または紫外線により硬化させるものである場合には、紫外線または可視光線の照射によって、解離し、ラジカルを発生するような光(重合)開始剤を含有する。

[0054]

かかる光(重合)開始剤としては、光の照射により解離してラジカルを発生するような各種の光重合開始剤が使用でき、例えば、ベンゾフェノン、3,3´ージメチルー4ーメトキシベンゾフェノン、4,4´ービスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4´ージクロロベンゾフェノン、5ヒラーズケトン、3,3´,4,4´ーテトラ(tーブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類;キサントン、チオキサントン、2ークロロチオキサントン、2,4ージエチルチオキサントンなどのキサントン、チオキサントン類;ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類;ベンジル、ジアセチルなどのスージケトン類;テトラメチルチウラムジスルフィド、p-hリルジスルフィドなどのス

ルフィド類;4 ージメチルアミノ安息香酸、4 ージメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸類;

[0055]

3, 3'ーカルボニルービス(7ージエチルアミノ)クマリン、1ーヒドロキシ シクロヘキシルフェニルケトン、2,2′ージメトキシー1,2ージフェニルエ タンー1ーオン、2ーメチルー1ー [4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモル ホリノプロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモ ルホリノフェニル)ープタンー1ーオン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフ ェニルプロパン-1-オン、2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルホス フィンオキシド、ビス(2,4,6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィ ンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキ シー2-メチルー1-プロパンー1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル) -2-ヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、1ー(4ードデシルフェニ ル) -2-ヒドロキシー2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイルー4' ーメチルジメチルスルフィド、2, 2′ージエトキシアセトフェノン、ベンジル ジメチルケタール、ベンジルーβーメトキシエチルアセタール、οーベンゾイル 安息香酸メチル、ビス(4ージメチルアミノフェニル)ケトン、pージメチルア ミノアセトフェノン、α, αージクロロー4ーフェノキシアセトフェノン、ペン チルー4ージメチルアミノベンゾエート、2- (o-クロロフェニル)-4、5 ージフェニルイミダゾリル二量体、2,4ービスートリクロロメチルー6ー[ジ ー(エトキシカルボニルメチル)アミノ]フェニルーSートリアジン、2,4-ビスートリクロロメチルー6ー(4-エトキシ)フェニルーSートリアジン、2 , 4ービスートリクロロメチルー6ー(3ーブロモー4ーエトキシ)フェニルー S-トリアジンアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルア ントラキノン、βークロルアントラキノンなどが挙げられる。

[0056]

また、光(重合)開始剤の市販品としては、例えば、Irgacure-184、同149、同261、同369、同500、同651、同754、同784、同819、同907、同1116、同1300、同1664、同1700、同1

800、同1850、同2959、同4043、Darocur-1173 (以上、チバスペシャルティーケミカルズ社製)、ルシリンTPO (BASF社製)、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA [以上、日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55 (以上、STAUFFER Co. LTD製)、TRIGONALP1 (AKZO Co. LTD製)、SANDORY 1000 (SANDOZ Co. LTD製)、DEAP (APJOHN Co. LTD製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD (以上、WARD BLEKINSOP Co. LTD製)等が挙げられる。

[0057]

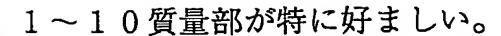
さらに、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物では、光 重合開始剤に各種の光増感剤を併用することができる。光増感剤としては、例え ば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリ ル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。

[0058]

具体的に、例えば、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー〔4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル〕ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ープロパンー1ーオン、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、2,2′ージメトキシー1,2ージフェニルエタンー1ーオン、2,4,6ートリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2ーメチルー1ー〔4ー(メチルチオ)フェニル〕ー2ーモルホリノー1ープロパノン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)ーブタンー1ーオンの群から選ばれる1種または2種類以上の混合系が、高い硬化性が得られるため特に好ましい。

[0059]

これら光増感剤は、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることもできる。その使用量は特に制限はないが、感度を良好に保ち、結晶の析出、塗膜物性の劣化等を防止するため、該レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100質量部に対して0.05~20質量部用いることが好ましく、なかでも0.



[0060]

また、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いて本発明のレンズシートを製造する際に、紫外線等の活性エネルギー線は、支持体となる透明基板面を通して照射される場合が多い。そのため、光(重合)開始剤は、長波長領域に吸光能力を有する開始剤が好ましく、例えば、波長が360~450nmの範囲において光開始能力を発揮する光(重合)開始剤の使用が望ましい。450nmを越える光でも強い吸収を有するものは安定性に劣るため、完全に遮光した環境での製造が必要となり、その取扱いが困難となる。なお、電子線を用いる場合は、これら光(重合)開始剤や光増感剤は不要である。

[0061]

電子線で硬化させる場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器等の照射源を備えた装置をいずれも用いることができ、100~1,000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを持つ電子を照射する。照射線量としては、通常0.5~30Mrad程度が好ましい。

[0062]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、基材上に形成された硬化樹脂成形層に耐光性が要求される場合等、必要に応じて、紫外線吸収剤を添加することができる。さらに、塗膜の改質や塗装適性、母型からの離型性を改善させる場合には、シリコン系添加剤、フッ素系添加剤、酸化防止剤、レオロジーコントロール剤、脱泡剤、離型剤、シランカップリング剤、帯電防止剤、防曇剤、着色剤等を添加することも可能である。

[0063]

シリコン系添加剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロゲンポリシロキサン、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、フッ素変性ジメチルポリシロキサン共重合体、アミノ変性ジメチルポリシロキサン共重合体など如きアルキル基やフェニル基

を有するポリオルガノシロキサン類が挙げられる。中でも、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合体が樹脂組成物への相溶性に優れることから好ましい。

[0064]

離型剤としては、例えば、アルキルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、アルキルリン酸エステル塩、金属石けん、高重合石けん等が挙げられる。中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルが樹脂組成物への相溶性に優れることから好ましい。

[0065]

紫外線吸収剤としては、例えば、 $2-[4-\{(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ\}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、<math>2-[4-\{(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ\}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン誘導体、<math>2-(2'-4+b)$ ルボキシー5'-4+bルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-6-1)ルボキシー5'-4+bルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-6-1)ルボキシー4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-6-1

[0066]

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤、リン酸エステル系酸化防止剤等が挙げられる。

[0067]

上記した如き種々の添加剤の使用量としては、その効果を十分発揮し、また、紫外線硬化を阻害しない範囲であることから、該レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100質量部に対し、それぞれ0.01~5質量部の範囲であることが好ましい。

[0068]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、プラスチック基材上にレンズ作用をする樹脂硬化物からなる成形層を設けた構造のレンズシートの製造に適した材料である。なかでも、透明性を必要とするレンズシートの製造に用いる場合には、厚み $200\pm25\mu$ mの硬化物において $400\sim900$ n mの波長領域の光線透過率が80%以上、好ましくは85%以上となるように各樹脂組成物成分を組み合わせて用いることが好ましい。

[0069]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、プラスチック 基材上に、樹脂硬化物からなる微細なレンズパターンの光学成形層を設けた各種 レンズシートに適した材料である。

[0070]

図1に、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いたフレネルレンズシート、及びそのフレネルレンズシートを用いた透過型スクリーン断面図の例を示す。

[0071]

図1に示される透過型スクリーンレンズ1は、フレネルレンズシート2及びレンチキュラーレンズシート3とからなる。フレネルレンズシート2は、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなるフレネルレンズ形状の樹脂層4をプラスチック基材5上に有している。

[0072]

本発明のレンズシートとしては、レンズ層に加わる圧力が小さい場合は変形しない程度の硬さを有し、また一時的に強い圧力が加わった場合に変形が生じても、剛直すぎずに使用条件で形状復元できる硬さとするために、レンズを形成する個々の微細形状単位において、形状の中央付近の圧縮弾性率が700~1600MPaであることが好ましい。

[0073]

さらに、本発明のレンズシートとしては、レンズ層に加わる圧力が長時間に亘ってもクリープ変形を起こさず、また長時間の圧力から解放された後に変形が形状復元できるために、レンズを形成する個々の微細形状単位において、形状の中

央付近のクリープ変形率が20~40%であることが好ましい。

[0074]

なお、本発明における圧縮弾性率及びクリープ変形率の値は、超微小硬度計(例えば、株式会社フィッシャー・インストルメンツ社製、H-100)を用いた ユニバーサル硬さ試験を応用することにより、後述する実施例の条件で測定した データから求められた値として規定した。

[0075]

本発明のレンズシートに用いられるプラスチック基材としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂からなる基材等が挙げられる。特に、メチルメタクリレートを主成分とするアクリル系樹脂からなる基材とポリエステル系樹脂からなる基材は、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物との密着性が良好であるため、いずれも好適に用いられる。

[0076]

さらに、前記透過型スクリーン1は、図1に示されるレンチキュラーレンズシート3と組み合わせる以外にも、他の形状を有するレンズシートと組み合わせることもできる。

[0077]

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いてフレネルレンズシート2を製造する方法としては、例えば、フレネルレンズ成形用母型に前記樹脂組成物を充填した後、充填された前記樹脂組成物上にプラスチック基材を空気が混入しないように加圧積層して密着させ、プラスチック基材側から紫外線等の活性エネルギー線を照射して前記樹脂組成物を硬化させた後、フレネルレンズ成形用母型から離型する方法などが挙げられる。また、レンチキュラーレンズシート3を製造する方法としては、例えば、ロール状のレンチキュラーレンズ成形用母型に本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を連続的に充填した後、充填された前記樹脂組成物上にプラスチック基材を空気が混入しないように連続的に密着させ、プラスチック基材側から紫外線等の活性エネルギー線を照射して前記樹脂組成物を硬化させた後、ロール状のレンチキュラーレ

ンズ成形用母型から離型する連続製造方法などが挙げられる。

[0078]

本発明のレンズシートは、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いてレンズ面を形成しているので、プラスチック基材に対する密着性、形状復元性及び機械強度に優れ、成形加工性が良好で、しかも、特に高い屈折率を発現するレンズシートとなる。従って、例えば、本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いたフレネルレンズシートを用いて透過型スクリーンを作成した場合、レンチキュラーレンズ接触圧、テレビユニットセッティング後のアッセンブリーによる圧力に対する復元による耐性が向上し、スクリーンセッティング上の取り扱い、即ち、作業性や組み立てに関する設計が容易となるという特徴を有する。また、高い屈折率であるので、短焦点化のレンズ設計にも対応可能であるという特徴を有する。

[0079]

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、元よりこれらに限定されるべきものではない。なお、例中の部及び%は、特に記載のない限り、全て質量基準である。

[0080]

実施例1~6及び比較例1~3

表1及び表2に示す配合によりレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製した。また、熱可塑性樹脂(d)のガラス転移点温度(Tg)の値は、示差走査熱量計 [セイコーインスツルメンツ(株) 製、熱分析システムDSC220]を用い、昇温速度10 \mathbb{C}/\mathcal{O} 、測定温度-100 -150 \mathbb{C} での条件で測定したデータから求めた。

[0081]

【表1】

第1表

項月	実施例					
	1	2	3	4	5	6
(a) a-1(部)	38	35	35	35	38	-
a·2 (部)	_	_			_	35
(b1) b1-1 (部)	10	10	15	16	8	8
(b2) b2-1 (部)	15	15	10	8	13	8
(b3) b3-1 (部)	12	10	15	10	10	20
(c) c-1 (部)	22	26	10	17	17	23
c-2 (部)	_	_	12	_		_
e-3 (部)	_	_		7	7	
(d) d-1(部)	3	7	3	3	2	4
d·2 (部)		_	_		1	<u>.</u>
(e) e-1 (部)	_	_		4	4	
e-2 (部)	_	-			_	2
光開始剤 (部)	3	3	3	3	3	3

[0082]

【表2】

第2表

re-manufacture .	77010	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
項日	比較例			
•	1	2	3	
(a) a-1 (部)		38	38	
a·2 (部)	35			
(b1) b1-1 (部)	10	25	25	
(b2) b2-1 (部)	10			
(b3) b3-1 (部)		12	12	
(c) c-1 (部)	45	22	20	
c-2 (益別)		_	_	
c-3 (部)	_	_	<u> </u>	
(d) d·1 (部)		3	3	
d·2 (部)			2	
(e) e-1 (部)		_		
e-2 (部)	••••		-	
光開始剤 (部)	3	3	3	

[0083]

<表1及び表2の脚注>

・a-1 :ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量380g/eq) とアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート

・a-2 :ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量635g/eq) とアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート

・b 1-1:前記一般式(1)においてR1及びR2が水素原子で、m1+m2 の平均値が4であるエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジアクリレート

・b2-1:前記一般式(2)においてR1及びR2が水素原子で、n1+n2 の平均値が10であるエチレンオキシド変性ビスフェノールAのジアクリレート

- · b3-1: トリプロピレングリコールジアクリレート
- · b 3 2:ポリプロピレングリコール(分子量400)のジアクリレート
- · c 1 : フェノキシエチルアクリレート
- · c 2 : フェノキシジエチレングリコールアクリレート
- · c-3 : 2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピルアクリレート
- ・d-1 :ポリウレタン樹脂(脂肪族ポリエステルジオール/ヘキサメチレンジイシシアネート系樹脂、GPC法による重量平均分子量=85,000、Tg=-49 $^{\circ}$ C)
- ・d-2 :メチルメタクリレートを主成分としてなるアルリル系樹脂 (GPC 法による重量平均分子量=105,000、Tg=98 $^{\circ}$)
- ・e-1 : トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドが平均6 モル付加した多価アルコールのトリアクリレート
- ·e-2: トリ(アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート
- ・光開始剤:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

[0084]

(評価サンプル作製)

下記の方法により、測定用の硬化樹脂フィルム、硬化樹脂層付き基板及びフレネルレンズシートを作製した。

(1) 硬化樹脂フィルムの作製:40℃に加温したレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、クロムメッキした金属板と透明表面未処理PETフィルムとの間に入れた後に厚さを調整し、高圧水銀灯により1000mJ/cm²の紫外線を透明基材側から照射して硬化させた後、金属板及び透明基材から活性エネルギー線硬化樹脂組成物層を剥離し、表面が平滑な厚さが200±25 μ mの硬化樹脂フィルムを作製した。

[0085]

(2)硬化樹脂層付き基板の作製:40 ℃に加温したレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、クロムメッキした金属板と縦10 c m、横10 c m、厚さ2 mmのメチルメタクリレート系樹脂からなる基材との間に入れた後に厚さを調整し、高圧水銀灯により100 m J/c m2 の紫外線を透明基材側から

照射して硬化させ、透明基材を活性エネルギー線硬化樹脂組成物層と共に金属板から剥離し、透明基材に厚さ150±25μmの表面が平滑な硬化樹脂層付き基板を作製した。

[0086]

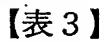
(3) フレネルレンズシートの作製:42%に加温したレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を加温したフレネルレンズ成形用金型に充填した後、充填された前記樹脂組成物の温度を42%に保ちながら、前記樹脂組成物上に厚さ2mmのメチルメタクリレート系樹脂からなる基材を空気が混入しないように加圧積層し、メタルハライドタイプの紫外線ランプ〔日本電池(株)製〕を用い、積算光量;2000mJ/cm²、ピーク照度;250mW/cm²の条件で紫外線照射を行なって、樹脂組成物を硬化させ、離型し、フレネルレンズシートを作製した。

[0087]

(評価方法)

得られたレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、硬化樹脂フィルム、硬化樹脂層付き基板及びフレネルレンズシートを用い、粘度、屈折率、注型作業性、形状再現性、密着性、耐割れ・欠け性、形状復元性及び形状保持性の評価を下記の測定・試験方法に従って行った。評価結果を表3及び表4に示す。

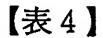
[0088]



第3表

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
粘度 (mPa·s)	13300	19700	6920	9200	10630	654 0
液屈折率	1.537	1.532	1.530	1.530	1.530	1.530
硬化物屈折率	1.560	1.555	1.552	1.554	1.553	1.553
T(max) (°C)	45	40	42	45	44	45
注型作業性	0	©	0	0	©	0
形状再現性	0	©	0	0	0	0
密着性	0	©	0	0	©	0
耐割れ・欠け性	0	©	0	©	©	0
形状復元性	0	0	©	0	0	©
形状保持特性	0	0	0	0	©	©
圧縮弾性率(MPa)	1480	920	1130	1360	1200	1250
クリープ変形率(%)	28	35	30	23	29	25

[0089]



第4表

	717 1 120			
項目	比較例			
	1	2	3	
粘度 (mPa·s)	2500	14300	32300	
液屈折率	1.543	1.535	1.533	
硬化物屈折率	1.567	1.555	1.552	
T(max) (°C)	33	53	54	
注型作業性	0	0	©	
形状再現性	0	0	0	
密着性	0	0	0	
耐割れ・欠け性	0	0	0	
形状復元性	0	Δ	Δ	
形状保持特性	×	Δ	Δ	
圧縮弾性率(MPa)	620	1830	1950	
クリープ変形率(%)	43	9	5	

[0090]

(1) 粘度:表1及び表2に示す配合により調製されたレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物のE型回転粘度計による25℃での粘度測定(mPa・s)を行った。

[0091]

(2) 屈折率:液状サンプルと硬化サンプルについて測定した。

液状サンプルの屈折率は、レンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を試料としてAbbe屈折計のプリズムに直接塗布し、25℃にて測定を行った。また、硬化サンプルの屈折率は、硬化樹脂フィルムを試料とし、試料をプリズムに密着させる中間液として1-プロモナフタレンを用いて、Abbe屈折計にて試料温度25℃で測定を行った。



(3) $T(max): \nu \nu \vec{x}$ シート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化物の力学的損失正接の最大値を示す温度であり、歪み制御方式による固体粘弾性測定装置 RSA-2 ($\nu \vec{x}$ メトリックス社製)を用い、硬化樹脂フィルムを試料として、大きさ6×35mm、周波数1Hz、負荷歪み0.05%、昇温速度3 \mathbb{C}/\mathcal{O} 、測定温度 $-50\mathbb{C}\sim150\mathbb{C}$ の条件で測定したデータのうち、 $-30\mathbb{C}\sim120\mathbb{C}$ の温度範囲で得られたデータから求めた。

[0093]

(4) 注型作業性:フレネルレンズシート作製時にレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物をフレネルレンズ成形用金型とアクリル樹脂板との間に入れる作業の難易度を判定し、作業性がよいものを◎、作業性が悪いものを×とした。

[0094]

(5) 形状再現性:フレネルレンズシート作製時に、フレネルレンズ成形用金型からの剥離後のフレネルレンズシート外観を目視にて観察し、抜けのない均一な表面形状が得られたものを◎、金型細部へ樹脂が未到達状態、樹脂泡ガミなどのため一部に形状の抜け落ちが見られたものを×とした。

[0095]

(6) 密着性:硬化樹脂層付き基板を用い、この基板と硬化樹脂層との密着性をJISK5600-5-6 に準拠して測定した。升目が全て残存する時を \bigcirc 、(95~99) /100 の升目が残存する時を \bigcirc 、(80~94) /100 の升目が残存する時を \bigcirc 、(80~94) /100 の升目が残存する時を \bigcirc とし、それ以下の時を \times とした。

[0096]

(7) 耐割れ・欠け性:精密ハンドカッターKPS3002 (産協株式会社製) を用いて、硬化樹脂層付き基板を硬化樹脂層側から刃が当たるようにして切断した際に、硬化樹脂層あるいは基板に損傷がなかった時を◎、欠けや割れを生じた時を×とした。

[0097]

(8) 形状復元性:硬化樹脂層付き基板を用いて、超微小硬度計(株式会社フ

ィッシャー・インストルメンツ社製、H-100)を用いたユニバーサル硬さ試験を応用し、下記(i)~(v)の手順に従い形状復元性を評価した。圧子として、半径Rが0. 2 m m ϕ o ϕ

[0098]

- (i) 40 ℃にて、侵入深さ(=変形量)が15~20 μ mとなる圧縮荷重まで 10 秒間で荷重を増加させる。
 - (ii) この圧縮荷重値を60秒間維持する。
- (iii) 荷重値 0.4 mN (=試験機最低荷重) まで 4 秒間で減少させる。
- (iv) 荷重値 0.4 mNのまま60秒間維持し侵入深さを回復させる。
- (v) 以上の(i)~(iv)を三回繰返し復元率の平均値を得る。

回復した平均の侵入深さが 3μ m未満の場合を \bigcirc 、 3μ m以上 5μ m未満の場合を \bigcirc 、 5μ m以上 8μ m未満の場合を \triangle 、 8μ m以上の場合を \times とした。

[0099]

(9) 形状保持性:平滑な金属板の上に、フレネルレンズシートの角部より10cm×10cmに切り出した試験片を硬化樹脂層が上側になるようにして水平に置き、その中心部に底辺が平坦な重りを乗せることにより、40℃で7日間、20g/cm²の荷重を加えた。続いて、試験片を25℃に戻した後に荷重を取り除き、荷重解放後30分及び24時間後のフレネルレンズシートの変形痕の有無について、目視により観察した。30分後に全く変形痕が確認されないものを◎、30分後では僅かに変形痕が確認できるが24時間後には変形痕が確認できないものを◎、24時間後も僅かに変形痕が確認できるものを△、24時間後も明らかに変形痕が確認できるものを×とした。

[0100]

(10)圧縮弾性率:フレネルレンズシートを用いて、超微小硬度計(株式会社フィッシャー・インストルメンツ社製H-100)を用いたユニバーサル硬さ試験を応用し、下記(i)~(v)の手順に従い圧縮弾性率を測定した。図2に、測定時の荷重依存性曲線を示す。荷重=0(A点)から設定荷重値まで荷重を徐々に増加させると変形が起き、圧子の押込深さが増加する(B点)。設定荷重

値まで荷重を増加させた後も荷重値をそのまま所定時間維持すると、その間、クリープ変形により押込深さの増加が続く(C点)。続いて最低荷重値まで荷重を徐々に減少させると、生じた変形が復元し、圧子の押込深さが減少する(D点)。最低荷重値のまま所定時間維持すると、その間、さらに変形が復元する(E点)。

- (i) 23℃にて、圧縮荷重値を0から20mNになるまで10秒間で増加させる。
 - (ii) この圧縮荷重値を60秒間維持し、クリープ変形を起こさせる。
 - (iii) 荷重値0.4mN(=試験機最低荷重)まで4秒間で減少させる。
 - (iv) 荷重値 0. 4 m N のまま 6 0 秒間維持し侵入深さを回復させる。
- (v) 以上の(i)~(iv)を三回繰返し、1回ごとに侵入深さの荷重依存性曲線を求め、その曲線の各々から圧縮弾性率(単位:MPa)をそれぞれ求め、それらの圧縮弾性率の平均値を得る。

[0101]

なお、圧子として、半径Rが0.2mmのタングステンカーバイド製のボール 圧子を使用した。ボール圧子を作用させる部位としては、図3に示すように、フレネルレンズを構成する個々の細分化されたレンズ面、例えば、図3中、2c、2c'、および2c"で示すような部分の、中央部付近であることが好ましい。レンズ面の隣接する凹部同士の間隔をピッチPとすれば、P/2に相当する位置の付近である。

[0102]

圧縮弾性率(E)は、下記の式より求めた。

 $E=1/\{2\times[h r(2R-h r)]^{1/2}\timesH\times(\Delta H/\Delta f)-(1-\nu_{WC})$ /EWC}

hr:荷重減衰時の押込深さ曲線に引いた接線と押込深さ軸(横軸)との交点の押込深さ(単位:mm)

R:ボール圧子の半径 (R=0.2 mm)

H:押込深さhの最大値(単位:mm)

△H/△f:荷重減衰時の押込深さ曲線に引いた接線の傾きの逆数

 ν_{WC} : タングステンカーバイトのポアソン比 (ν_{WC} =0.22)

 E_{WC} : タングステンカーバイトの弾性率($E_{WC}=5$. $3\times10^5\,\mathrm{N/mm}^2$)

[0103]

(11) クリープ変形率:フレネルレンズシートを用いて、超微小硬度計(株式会社フィッシャー・インストルメンツ社製H-100)を用いたユニバーサル硬さ試験を応用し、圧縮弾性率測定と同様の手順に従いクリープ変形率を測定した。

クリープ変形率(C)は、下記の式より求めた。

 $C = [(h2-h1)/h1] \times 100$

h1:設定試験荷重(=20mN)に達したとき(図2のB点)の押込深さ

h2:設定荷重を所定時間(60秒)維持したとき(図2のC点)の押込深さ

[0104]

【発明の効果】

本発明のレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、プラスチック 基材に対する密着性、形状復元性、機械強度に優れ、成形加工性が良好で、しか も、特に高い屈折率を有するレンズシートを提供できる。

従って、これを用いて透過型スクリーンとした際に、レンチキュラーレンズ接触圧、テレビユニットセッティング後のアッセンブリーによる圧力に対する復元による耐性が向上し、スクリーンセッティング上の取り扱い、即ち、作業性や組み立てに関する設計が容易となるという特徴を有する。また、高い屈折率であるので、短焦点化のレンズ設計にも対応可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フレネルレンズシートを用いた透過型スクリーン断面図の例を示す図である。

【図2】 フレネルレンズシートを用いて圧縮弾性率を測定した時に得られる荷重依存性曲線の例を示す図である。

【図3】 フレネルレンズシートを用いて圧縮弾性率を測定した時にボール 圧子を作用させる部位を示す図である。

ページ: 36/E

【符号の説明】

1:透過型スクリーンレンズ

2:フレネルレンズシート

3:レンチキュラーレンズシート

4:フレネルレンズ形状の樹脂層

5:プラスチック基材

A点:荷重=0の点

B点:設定値まで荷重を増加させた点

C点:設定荷重を所定時間維持した点

D点:最低荷重まで荷重を減少させた点

E点:最低荷重を所定時間維持した点

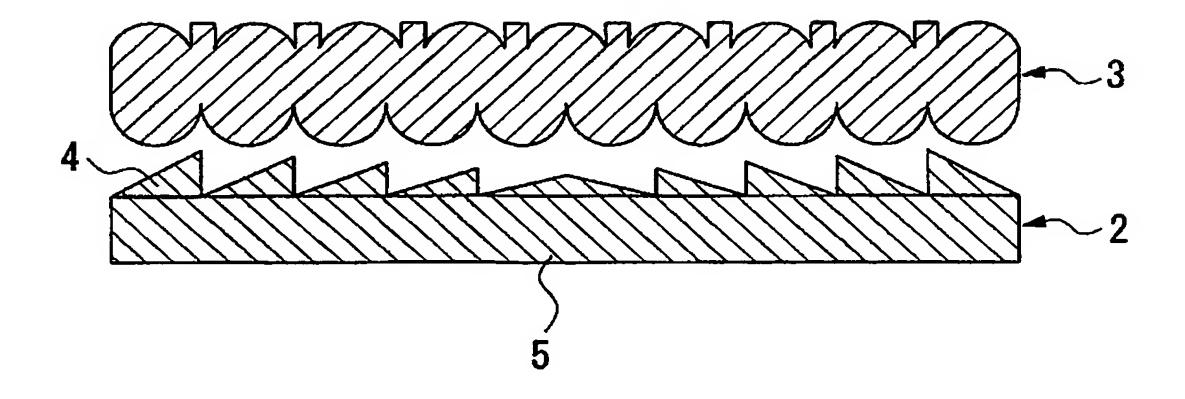
6 :ボール圧子

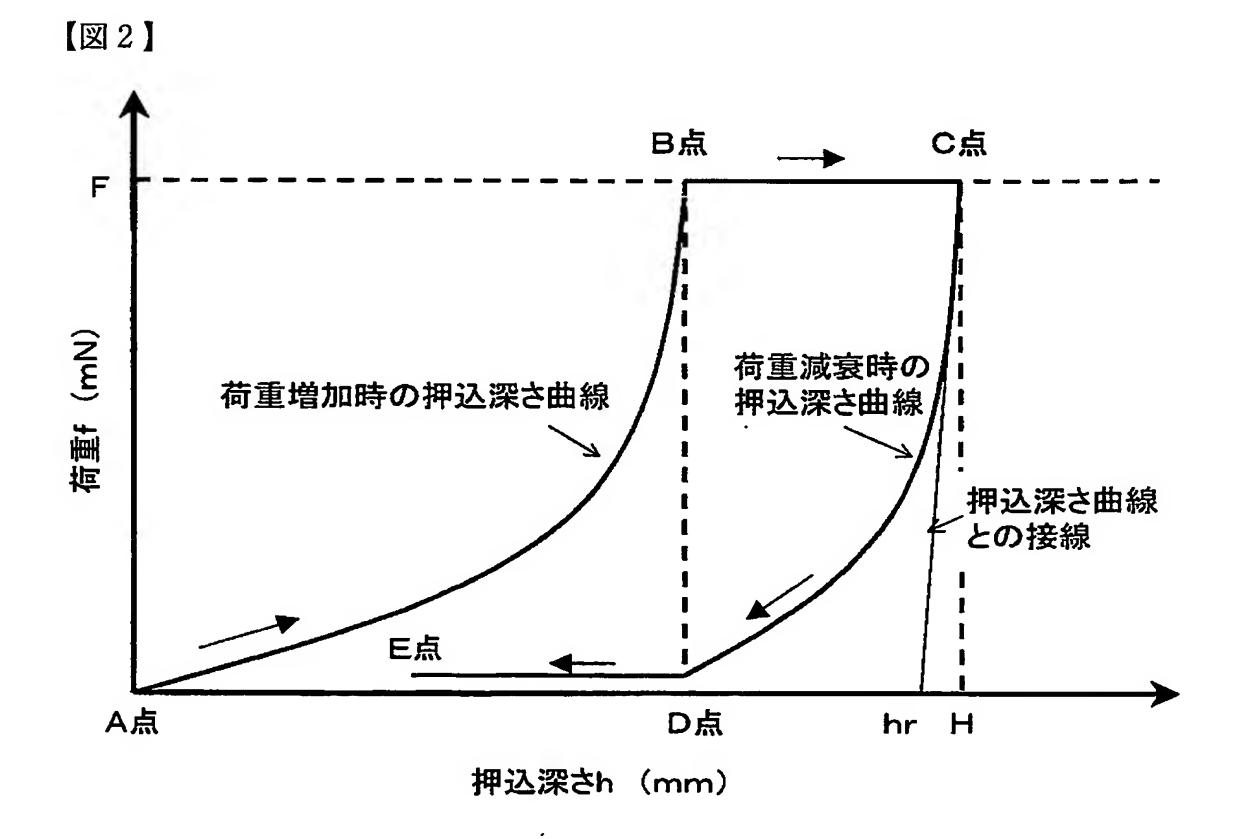
P : レンズ面の隣接する凹部同士の間隔

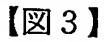
【書類名】 図面

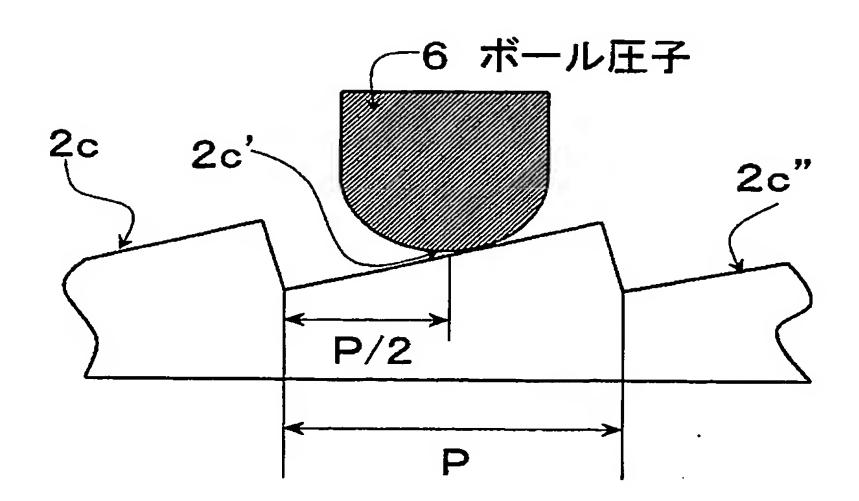
【図1】

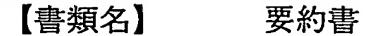
1











【要約】

【課題】 対プラスチック基材密着性、形状復元性、機械強度に優れ、良好な成形加工性、高屈折率を発現するレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いたレンズシートを提供する

【解決手段】 エポキシ(メタ)アクリレート(a)と、2官能(メタ)アクリレート(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)と、熱可塑性樹脂(d)を含有し、かつ、前記(b)成分がアルキレンオキシドの平均付加モル数1~5のアルキレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート(b1)、アルキレンオキシドの平均付加モル数8~20のアルキレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート(b2)及びアルキレンオキシド構造を有する脂肪族2価アルコールの(メタ)アクリレート(b3)を含有することを特徴とするレンズシート用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を用いたレンズシート。

【選択図】 なし

認定·付加情報

特許出願の番号 特願2003-199983

受付番号 50301207967

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成15年 7月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】

100094400

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】

100107836

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】

100108453

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

村山 靖彦

特願2003-199983

出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社

特願2003-199983

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社